N° 80

ÉTUDE

sur un

NOUVEAU TRAITEMENT CHIMIQUE

DES MINERAIS DE ZINC

BLENDES et CALAMINES *(Smithsonites)*

à faible teneur, pour la préparation industrielle

des BLANCS DE ZINC *(Oxydes et Sulfures)*

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Janvier 1912

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

PAR

A. THIBAL

Pharmacien de première classe
Pharmacien inspecteur
Officier d'Académie

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

JURY : MM. FONZES-DIACON, *Professeur, Président.*
ASTRUC, *Prof.-adj.* } *Assesseurs.*
TARBOURIECH, *Agrégé.* }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE OUVRIÈRE
14, Avenue de Toulouse et Rue Dom-Vaissette

1912

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ✿)..... *Directeur.*
F. JADIN (I. P. ✿)..... *Assesseur.*
E. IZARD (I. P. ✿) ..... *Secrétaire.*
H. GOT (I. P. ✿)..... *Secrétaire honoraire.*

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ✿) ..... *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
G. MASSOL (I. P. ✿)..... *Physique.*
Ch. ASTRE (I. P. ✿) ..... *Chimie générale.*
L. PLANCHON (I. P. ✿) ..... *Matière médicale.*
F. JADIN (I. P. ✿)..... *Pharmacie.*
H. IMBERT (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
H. FONZES-DIACON (I. P. ✿) ... *Chimie minérale.*

PROFESSEUR ADJOINT

M. A. ASTRUC (I. P. ✿) ..... *Pharmacie galénique. Hydrologie.*

CHARGÉS DE COURS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✿) ..... *Botanique cryptogamique. Zoologie.*
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ✿) .. *Chimie biologique.*

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✿).
A. ASTRUC (I. P. ✿).
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ✿).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (A. ✿)..... *Physique.*
A. JUILLET ..... *Histoire naturelle.*
FARRÉ..... *Chimie et Pharmacie.*

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Theses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MONSIEUR LE DOCTEUR FONZES-DIACON

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE

Hommage de reconnaissance.

A. THIBAL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546002_0110

ÉTUDE

SUR UN

NOUVEAU TRAITEMENT CHIMIQUE

DES MINERAIS DE ZINC

BLENDES et **CALAMINES** *(Smithsonites)*

à faible teneur, pour la préparation industrielle

des **BLANCS DE ZINC** *(Oxydes et Sulfures)*

ETUDE SOMMAIRE DES MINERAIS DE ZINC MÉTALLURGIE

Minerais de zinc. — Le zinc se trouve dans la nature sous plusieurs formes minérales :

1° Sulfures. — Blende et wurzite;

2° Oxydes et spinelles. — Zincite et frankite;

3° Silicates. — Willénite, calamine électrique;

4° Carbonates et hydrocarbonates. — Smithsonites et zinconise.

Il est bon de faire remarquer que dans la métallurgie du zinc, ainsi que dans l'industrie minière, la dénomination calamine sert à désigner les carbonates de zinc

et plus généralement tous les minerais non sulfurés du zinc.

Les deux sortes de minerais de zinc les plus répandues dans la nature sont les calamines (smithsonites) et les blendes.

Ces minerais zincifères se trouvent en assez grande quantité dans le sud de la France et principalement dans les départements du Gard et de l'Aveyron; localisées dans les couches inférieures du lias (infralias).

Origines des gîtes de blende et de calamine. — La formation des blendes et leur transformation en calamine est assez intéressante, la calamine est un minerai de surface qui ne persiste généralement pas au-dessous du niveau hydrostatique.

Deux théories sont admises pour expliquer cette transformation. Dans la première, on admet l'altération de de la blende par les agents atmosphériques et l'action des produits de cette altération sur le calcaire. On a ainsi une explication toute naturelle de l'origine des calamines. La blende, exposée aux actions atmosphérique, se transforme en sulfate de zinc, soluble dans les eaux pluviales. Au contact des calcaires dans lesquels les gîtes de blende sont encaissés, il se forme des gîtes calaminaires qui contiennent des proportions variables de smithsonite et de calamine.

Une autre théorie a pour base la précipitation directe du zinc à l'état de combinaisons oxydées. Dans ce système, le métal aurait été apporté des profondeurs de l'écorce terrestre par les eaux ascendantes, probablement thermales; dissous dans ces eaux à l'état de chlorure ou de sulfate, le zinc se serait précipité à l'état

de sulfure dans les zones profondes grâce à des matières bitumeuses, à l'état de combinaisons oxydées près de la surface, au contact d'assises calcaires. Cette deuxième phase de la précipitation se serait effectuée sous l'influence de la dolomie, plus active que le calcaire. La barytine (SO^4Ba) se trouve à peu près toujours à côté des minerais de zinc.

Calamine (*smithsonite*) CO^3Zn. — La calamine électrique (silicate) accompagne souvent le carbonate de zinc qui forme la masse principale des gîtes connus sous le nom de gîtes calaminaires.

Le carbonate neutre de zinc cristallise en rhomboèdre, la densité varie entre 4,3 et 4,5. Pure, la calamine carbonatée contient 52 p. 100 de zinc.

La composition des calamines est assez variable, la substitution partielle du fer et du manganèse au zinc y est très fréquente, celle du plomb se constate quelquefois. Les calamines se présentent sous des aspects, structure et couleur, forts différents, aussi ne peut-on donner une description exacte de ces minerais. Il faut même une très grande pratique pour reconnaître ces minerais de zinc dépourvus de caractères bien définis.

Dans une même mine, les divers échantillons diffèrent les uns des autres et donnent à l'analyse des résultats très divers. Le magnésium, le calcium et le zinc y dominent ; le fer et le plomb, le fer surtout, s'y rencontrent en assez grande proportion, on y trouve quelquefois du manganèse et du cadmium, le manganèse y est le plus fréquent, mais en proportion minime.

Blende ZnS. — Le zinc se rencontre très souvent dans la nature à l'état de sulfure ou blende qui cris-

tallise dans le système cubique. La densité des blendes varie entre 3,9 et 4,2 suivant la proportion des impuretés qu'elles renferment.

Les blendes absolument pures sont très rares, elles sont alors transparentes et jaunes (blendes mielleuses). Le plus souvent, les blendes sont brunes ou noires avec éclat métallique, contenant une assez grande proportion de fer à l'état de proto-sulfure [quelquefois en assez grande quantité pour que sa formule soit (ZnFe)S]. On y rencontre aussi du plomb, du manganèse, du cadmium et des métaux rares.

Calcination ou grillage des minerais de zinc. — Avant d'être employés industriellement, les minerais de zinc doivent être grillés (blendes) ou calcinés (calamines).

Calcination de calamines. — Cette calcination s'opère assez facilement à une température voisine du rouge sombre. Une température inférieure à 500 degrés est suffisante pour ramener les carbonates et hydrocarbonates de zinc à l'état d'oxydes. Une trop forte élévation de température produit une volatilisation de zinc, ce qui ne doit pas se produire dans une opération bien conduite. La chaleur dégagée n'est pas assez élevée pour transformer les carbonates de calcium et de magnésium en chaux et magnésie.

En moyenne, ces minerais perdent à la calcination de 20 à 30 p. 100 de leur poids. Suivant leur état physique on emploie pour cette opération des dispositifs différents.

Pour les minerais en fragments assez gros, quoique mélangés d'une faible proportion de fragments plus petits, état qui permet facilement la circulation des gaz à travers la masse, on calcine le minerai soit en tas, soit

dans des fours coulants simples ou des fours à chauffe latérale. Quand le minerai est menu, la circulation n'étant plus normale, on est obligé d'employer des fours à reverbères ordinaires ou des fours à brassage mécanique (fours Spirek ou Oxland).

Grillage des blendes. — Le grillage d'un sulfure de zinc ne s'opère pas aussi facilement que la calcination d'un carbonate ; il faut que l'action oxydante pénètre au centre même de chaque fragment ; dans une opération bien conduite la blende, après grillage, ne doit pas contenir plus de 2 p. 100 de soufre.

Les fours à cuve peuvent être employés pour ce traitement, mais il est préférable de broyer préalablement le minerai et de le griller dans des fours à reverbères.

Métallurgie du zinc. — Quoique la métallurgie du zinc n'ait rien à faire avec le traitement chimique des minerais de zinc qui est la base de cette étude, nous croyons utile de ne pas passer cette question sous silence.

L'opération fondamentale de cette métallurgie est la distillation réductrice des minerais.

Dans le grillage préalable, la blende, chauffée au contact de l'air, s'est transformée en oxyde, alors que le soufre a donné de l'anhydride sulfureux. Par calcination, la calamine a formé de l'oxyde de zinc en abandonnant de l'eau et de l'anhydride carbonique. La véritable métallurgie commence quand les divers minerais ont été transformés en oxydes.

Pour opérer la transformation de ces oxydes de zinc en métal, on mélange les minerais avec du charbon et on porte le tout à haute température ; l'oxyde de zinc est

réduit et le métal distille alors que l'oxyde de carbone se dégage.

Le principe de la métallurgie du zinc est resté le même, suivant les époques et les différents pays de traitement. Les diverses méthodes actuellement employées : méthode Belge (Vieille Montagne), méthode Silésienne, méthode Anglaise, ne diffèrent entre elles que par la disposition des fours, la forme des creusets, la manière de recueillir les vapeurs de zinc.

Un traitement thermo-électrique des minerais de zinc a été essayé, puis abandonné à cause de son rendement médiocre. Divers procédés d'électrolyse des différents sels de zinc, soit par voie humide, soit par voie sèche, en vue de réaliser la production ou la purification du zinc, tour à tour préconisés, n'ont pas donné de résultats pratiques satisfaisants.

Blancs de zinc

La question des blancs de zinc est à l'heure présente d'une actualité brûlante, au moment où la céruse vient d'être condamnée par les hygiénistes et les législateurs ; alors que dans quelques mois les délais accordés à l'emploi des sels de plomb vont expirer.

Cette question passionne en ce moment le monde industriel et minier et, jusqu'à présent, aucun procédé pratique d'obtenir les blancs de zinc n'est venu combler la lacune que laisse, pour les peintres, la prohibition de la céruse.

L'idée de remplacer la céruse par le blanc de zinc a été préconisée dès 1779 par un chimiste de Dijon nommé Courtois ; c'est seulement en 1849 que Leclaire, entrepreneur de peinture à Paris, reprenant les travaux anciens, réussit à faire adopter le blanc de zinc.

Les blancs de zinc peuvent être divisés en : Oxyde de zinc — Lithopone — Sulfure de zinc, que nous allons étudier successivement.

Oxyde de zinc. — Jusqu'à ces dernières années, l'oxyde de zinc formait seul le blanc de zinc. Il a sur les sels de plomb le grand avantage de n'être pas toxique, et de ne pas noircir à la longue. Son emploi en peinture, assez répandu pour certains travaux spéciaux, ne peut se généraliser, vu son prix assez élevé et son pouvoir couvrant très faible ; sa seule qualité est d'être d'un blanc éclatant.

Industriellement, on l'obtient par deux méthodes bien différentes : en Europe, c'est par oxydation du métal chauffé à l'ébullition ; aux Etats-Unis, on le prépare par réduction du minerai et oxydation immédiate des vapeurs de zinc ainsi obtenues.

Dans le premier procédé, les divers frais de traitement sont assez élevés ; d'autre part le produit obtenu est souvent mêlé de particules de métal non oxydé qui donne au blanc un aspect grisâtre. Le procédé Américain ou Wethérill est également peu rémunérateur par suite de la perte en zinc en cours de traitement ; du reste cette méthode n'est encore applicable qu'à certaines sortes de minerais.

On a préconisé aussi, comme résistant bien à l'air et à l'humidité, une peinture obtenue en délayant de l'oxyde de zinc dans une dissolution concentrée à 58° Baumé

de chlorure de zinc, additionné d'un peu de carbonate de sodium ; il se forme un oxychlorure blanc insoluble qui, appliqué sur le bois ou la pierre, sèche en moins de deux heures et couvre autant que la céruse ; cet oxychlorure, mêlé avec du sable, est employé pour raccorder les pierres, il forme alors ce qu'on appelle le « Ciment métallique ».

Lithopones. — C'est surtout à l'étranger que se fabrique ce produit ; nous sommes actuellement tributaires des Allemands et des Hollandais pour cette fabrication. La Société de Maëstricht (Hollande) avec sa filiale française « Société des couleurs zinciques » est une des plus importantes usines pour la fabrication de ces lithopones qu'ils vendent sous le nom de « Sulfite de zinc ? » à des teneurs variant de 35 à 15 °/₀ de sulfure de zinc.

Les lithopones sont constitués par un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte. Pour obtenir ce produit, on met en présence une solution de sulfate de zinc et une solution de sulfure de baryum, il se produit une double décomposition :

$$SO^4Zn + SBa = SO^4Ba + SZn$$

Les deux corps qui en résultent étant insolubles précipitent en un mélange très homogène ; il n'y a plus, pour obtenir le produit définitif, qu'à laver et à sécher ce précipité.

La préparation en est assez délicate ; le sulfate de zinc employé doit être, paraît-il, obtenu à un très grand état de pureté par des cristallisations successives.

Théoriquement, les proportions respectives des deux éléments du mélange devraient être de 30 °/₀ de sulfure de

zinc et de 70 °/₀ de sulfate de baryte ; mais, en fait, le produit contient toujours de l'oxyde de zinc, provenant de la décomposition partielle par l'eau du sulfure de baryum, avec formation de sulfhydrate de sulfure de baryum et d'hydrate de baryte lequel, en régissant sur le sulfate de zinc, en précipite de l'oxyde dont la proportion peut atteindre 7 à 8 p. 100.

Le lithopone est une couleur peu coûteuse, mais dont l'emploi présente de réels inconvénients : il forme des peintures ne couvrant guère plus que l'oxyde de zinc ; sa résistance aux agents atmosphériques est assez faible. Le plus grand inconvénient du lithopone est son altérabilité à la lumière ; il noircit en effet à ce contact pour reprendre sa blancheur primitive après un séjour prolongé dans l'obscurité, mais sans équilibre entre les deux actions opposées. C'est ce qui limite, même dans les intérieurs, l'emploi de ce produit.

Sulfure de zinc. — En 1878, dans un rapport à la section des produits chimiques de l'Exposition universelle, M. Ch. Lauth conseille l'emploi du sulfure de zinc pour remplacer la céruse en peinture, ce produit pouvant lutter avantageusement par son pouvoir couvrant, le sulfure de zinc étant, à cet égard, bien supérieur aux oxydes et aux lithopones.

Ce sel de zinc est le remplaçant tout indiqué de la céruse dont il possède tous les avantages sans en avoir les propriétés nocives.

En outre, les vapeurs sulfhydriques étant sans effet sur ce corps, on n'aura plus à craindre le noircissement des peintures, ce qui se produit fatalement avec l'emploi du carbonate de plomb.

Son emploi n'a pu se généraliser encore, car il n'exis-

tait aucun procédé industriel permettant d'obtenir ce produit dans des conditions économiques capables de le mettre en concurrence avec la céruse et les blancs de zinc existant déjà dans le commerce.

Le seul procédé connu pour l'obtenir, met ce produit à un prix de revient fort élevé, car c'est en partant du zinc métal dissous dans un acide qu'on obtient la solution dans laquelle le sulfure sera précipité, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par une monosulfure.

Le brevet Stuklé, exploité par une société à Dieuze (Alsace), obtient le sulfure de zinc par l'emploi du zinc métal et du sulfure de sodium. Malheureusement par la nature même des matières (zinc métal et sulfure de sodium) il est d'un prix de revient assez élevé.

Un brevet de MM. Pipereaut, ingénieur chimiste, et Vila, chimiste de l'Institut Pasteur de Paris, a été déposé vers la fin de 1909 pour la fabrication du sulfure de zinc par procédé chimique en partant directement des minerais de zinc pauvres. Ces auteurs traitent les blendes ou les calamines par une lessive alcaline à l'ébullition, Les minerais sont ainsi seulement à peu près épuisés ; la liqueur zincifère, épurée des métaux à sulfure coloré, est traitée par du soufre qui réagit à la température d'ébullition de la lessive ; ils obtiennent ainsi du sulfure de zinc qui se précipite et de l'hyposulfite de soude. La soude peut être récupérée pour de nouvelles dissolutions. Ce procédé n'est pas encore entré dans la pratique industrielle.

Nouveau procédé par traitement chimique des minerais

Les minerais à traiter sont des calamines à faible teneur, terres calaminaires, déchets de mines ou d'usines métallurgiques, le tout sans grande valeur marchande et jusqu'ici inutilisable, les frais de traitement ordinaires étant trop élevés.

Ce qui fait la valeur de ce procédé, c'est l'épuisement complet des minerais ; le dissolvant employé est un déchet industriel sans grande valeur ; l'épuration de la liqueur zincifère est automatique, le précipitant est complètement récupéré en sous-produits de valeur plus élevée que le produit initial ; enfin tous les sous-produits obtenus sont d'un écoulement facile.

L'acide chlorhydrique du commerce est le dissolvant employé ; malgré ses impuretés, ce sous-produit de la fabrication de la soude (procédé Leblanc) convient admirablement. L'acide sulfurique et le fer qui sont ses principales impuretés s'éliminent au fur et à mesure des opérations.

Nous avons envisagé spécialement le traitement des calamines, mais avec la blende les résultats seraient identiques. Les opérations se font sur des calamines calcinées ou des blendes grillées, c'est donc en présence de l'oxyde de zinc que l'on opère dans les deux cas.

Dosage des principaux éléments. — Il est utile, pour le

traitement des minerais, de connaître la teneur des principaux éléments qui les composent; nous allons expliquer en quelques mots les procédés de dosage que nous employons de préférence.

Dosage du zinc. — Pour doser le zinc, soit dans les minerais, soit dans les solutions au cours des opérations, nous avons eu recours à la méthode volumétrique de Schaffner, assez précise, rapide, et ne présentant pas de grandes difficultés opératoires.

Le principe en est la précipitation du zinc, à l'état de sulfure, par une liqueur titrée de monosulfure de sodium (30 gr. par litre) ; le titre de cette solution est établi au moyen d'une solution type contenant 1 gr. de zinc pur par litre (à défaut de zinc pur, on peut employer de l'oxyde de zinc pur, desséché, 1 gr. 24 par litre). A chaque nouveau dosage, il est urgent de titrer au préalable la liqueur sulfureuse, opération qui s'effectue sur une prise de 100 cc. de solution type.

Sur un échantillon moyen de minerai finement pulvérisé, on prélève 1 gr. de substance que l'on fait dissoudre dans de l'eau régale, on évapore à sec, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau. Il est bon de traiter à l'ébullition par quelques cristaux de chlorate de potassium pour peroxyder le fer. Par l'ammoniaque en excès et le carbonate d'ammoniaque, on précipite le fer, le plomb et le calcium ; le zinc s'est redissous. On porte le volume à 500 cc., on filtre et on prélève 100 cc. de solution.

On recherche le nombre de centimètres cubes de solution sulfureuse nécessaire pour précipiter tout le zinc ; par une règle de trois, il est facile de calculer la quantité de zinc contenue dans la prise d'essai et, par suite, dans

le minerai. Par taches sur un papier au carbonate de plomb, on se rend compte du moment exact où la réaction est terminée.

Dosage du calcium et du magnésium. — Nous effectuons ces dosages d'après les procédés les plus courants : le calcium, au moyen de l'oxalate d'ammonium ; le magnésium, en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On prélève 10 gr. de minerai que l'on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu, au moyen du sufhydrate d'ammoniaque on précipite les métaux proprement dits. On filtre et on évapore la solution à sec, on reprend par l'eau. La liqueur filtrée est traitée par l'oxalate d'ammoniaque en excès, on laisse déposer environ douze heures, après décantation le précipité est recueilli sur un filtre. On calcine filtre d'un côté, précipité de l'autre à douce chaleur ; l'oxalate est ainsi transformé en carbonate que l'on pèse.

C'est dans la liqueur filtrée de l'opération précédente que l'on dosera le magnésium ; on ajoutera à la liqueur, de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque et du phosphate de soude en excès. Après un repos de 12 heures, le magnésium aura formé un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, PO^3MgAzH^4. Recueilli et lavé sur un filtre avec de l'eau ammoniacale, le produit est transformé par calcination en pyrophosphate de magnésium $P^2O^7Mg^2$; on en déduit le poids de carbonate de magnésium en sachant qu'à 2 molécules de $P^2O^7Mg^2$ correspond 1 molécule de carbonate CO^3Mg : soit p le poids trouvé de $P^2O^7Mg^2$, le poids de CO^3Mg correspondant sera :

$$X = \frac{84 \times p}{2 \times 222} = P \text{ de } CO^3Mg$$

Dosage du fer. — Il n'est pas utile de connaître, pour le traitement des minerais, la quantité exacte de fer qu'ils contiennent, toutefois nous avons recherché quelle en était la teneur.

Nous employons de préférence la méthode volumétrique basée sur le pouvoir oxydant du permanganate de potassium. On prélève 10 gr. de minerai que l'on fait dissoudre dans de l'acide chlorhydrique, le volume est porté à 1 litre. On prend 10 cc. de cette solution, on ajoute du zinc et de l'acide chlorhydrique afin de produire de l'hydrogène qui réduira les sels ferriques en sels ferreux. Après décantation, on a une liqueur ferreuse dans laquelle on dosera le fer au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium à 0 gr. 50 p. 1000 ; la coloration rose persistante indiquera la fin de l'opération.

Sachant que 2 molécules de permanganate (PM = 158) oxydent 10 atomes de fer (PA = 56), il est facile, d'après le nombre de centimètres cubes de solution de permanganate employé, de calculer la quantité de fer.

La moyenne des dosages effectués sur les minerais que nous avons mis en traitement pour nos essais industriels se résume ainsi :

Zn.....	26 % soit 32.25 de ZnO.
CO^3Ca.....	10.30
CO^3Mg.....	11.80
Fe^2O^3.....	6.50

Dissolution du minerai.— La calamine cuite est, après

pulvérisation, mise en contact de l'acide chlorhydrique du commerce.

Connaissant les composants solubles du minerai, il est facile de se rendre compte des réactions qui vont se produire :

$$CO^3Ca + 2\,HCl = CaCl^2 + HO^2 + CO^2$$
$$CO^3Mg + 2\,HCl = MgCl^2 + HO^2 + CO^2$$
$$ZnO + 2\,HCl = ZnCl^2 + H^2O.$$
$$Fe^2O^3 + 6\,HCl = Fe^2Cl^3 + 3\,H^2O.$$

Nous aurons formation de chlorures de calcium, magnésium, zinc, fer et plomb, ce dernier en très faible quantité.

D'après le principe du travail maximum en thermochimie : « Tout phénomène chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers le système de corps qui dégage le plus de chaleur », ce sont les chlorures qui auront la réaction la plus exothermique qui se formeront le plus facilement.

En classant ces divers corps d'après leur chaleur de formation, nous trouvons :

$$3\,Cl^2 + 3\,Ca = 3\,Ca\,Cl^2_{sol.} + 550 \text{ calories } 2$$
$$3\,Cl^2 + 3\,Mg = 3\,Mg\,Cl^2_{sol.} + 453 \text{ » } 6$$
$$3\,Cl^2 + 3\,Zn = 3\,Zn\,Cl^2_{sol.} + 292 \text{ » } 2$$
$$3\,Cl^2 + 3\,Pb = 3\,Pb\,Cl^2_{sol.} + 251 \text{ » } 7$$
$$3\,Cl^2 + 3\,Fe = Fe^2\,Cl^6_{sol.} + 192 \text{ » } 3$$

L'ordre de formation de ces différents composés sera : chlorure de calcium, chlorure de magnésium, chlorure de zinc, chlorure de plomb (traces), chlorure de fer.

Pour dissoudre complètement tout le zinc, il faut

employer un excès d'acide qui dissoudra les traces de plomb et une partie de l'oxyde ferrique ; la solution sera colorée en jaune par formation de chlorure ferrique. Il est donc nécessaire de calculer la quantité d'acide chlorhydrique du commerce nécessaire à la formation de ces différents chlorures.

Prenons pour base de démonstration les teneurs moyennes de nos minerais indiquées précédemment.

D'après les formules des réactions nous voyons que :

A une molécule de CO^3Ca (PM 100) correspondent 2 molécules de HCl (PM 36,5) ou à 100 de CO^3Ca correspondent 73 de HCl ; puisque le minerai traité contient 10,3 p. 100 de CO^3Ca nous aurons :

$$\frac{73 \times 10,3}{100} = 7,52 \text{ de HCl}$$

A une molécule de CO^3Mg (PM 84) correspondent 2 molécules de HCl (PM 36,5) ou à 84 de CO^3Mg correspondent 73 de HCl. Puisque le minerai traité contient 11,80 % de CO^3Mg, nous aurons :

$$\frac{73 \times 11,80}{84} = 10,25 \text{ de HCl}$$

A une molécule de ZnO (PM 81,5) correspondent 2 molécules d'HCl (PM 36,5) ou à 81,5 de ZnO correspondent 73 de HCl. Puisque le minerai traité contient 32,25 % de ZnO, nous aurons :

$$\frac{73 \times 32,25}{81,5} = 28,88 \text{ de HCl}$$

La proportion d'acide chlorhydrique à employer pour 100 de minerai sera donc de $7,52 + 10,25 + 28,88 = 46,65$ de HCl gazeux.

Reste à calculer la quantité d'acide chlorhydrique du commerce correspondant à 46,65 d'HCl gazeux.

La densité de l'acide chlorhydrique dissous varie avec sa teneur ; des tables ont été établies qui, pour chaque degré du densimètre, donnent la teneur pour 100 d'HCl. Prenant la densité de l'acide et se rapportant à ces tables, il est facile de calculer la quantité d'acide du commerce qu'il faut employer.

La densité moyenne de l'acide chlorhydrique du commerce est de 1,17, ce qui, d'après les tables, donne un pour 100 de 33 gr. 50 d'HCl gazeux, il faudra donc employer :

$$\frac{100 \times 46{,}65}{33{,}50} = 139 \text{ gr. } 25 \text{ d'acide dissous à D} = 1{,}17$$

Pour 100 de minerai il faudra donc théoriquement 139 gr. 25 d'acide ; pratiquement, vu les impuretés de l'acide du commerce, vu les traces de plomb et la nécessité de dissoudre une partie de l'oxyde de fer, nous avons toujours traité nos minerais (titrant la moyenne indiquée) par 150 grammes d'acide pour 100 de minerai.

Industriellement, pour opérer cette dissolution, le minerai calciné et pulvérisé est, dans des bacs *ad hoc*, délayé dans de l'eau ; on ajoute, en 3 ou 4 fois, la quantité d'acide nécessaire : on laisse en contact en remuant de temps en temps la masse. La liqueur surnageante est décantée, le résidu lavé à plusieurs reprises est exprimé pour le débarrasser de toutes traces de chlorures formées et, spécialement, du chlorure de zinc.

Les boues résultant de ce traitement, épuisées complètement de leur zinc, sont rejetées. La liqueur et les

eaux de lavage réunies constituent la solution d'où, après épuration, on extraira le blanc de zinc.

Epuration de la liqueur zincifère. — La liqueur provenant de l'opération précédente, outre les chlorures de zinc, de calcium et de magnésium, qui en sont les principaux éléments, contient les impuretés provenant de l'acide (principalement du chlorure ferreux), les traces de plomb du minerai à l'état de chlorure et le perchlorure de fer dû à l'action de l'excès d'acide sur l'oxyde ferrique de la calamine.

L'acide sulfurique, impureté importante de l'acide chlorhydrique du commerce, a été éliminé lors de la dissolution du minerai ; en présence du chlorure de calcium il s'est transformé en sulfate de chaux à peu près insoluble resté dans les résidus.

L'épuration de la liqueur zincifère comprend deux parties distinctes :

1° Au moyen d'une nouvelle charge de minerai ;

2° Par du chlorohypochlorite de calcium :

$[CaCl + (ClO)^2Ca] + Ca(OH)^2$, chlorure de chaux du commerce.

1° *Epuration par la nouvelle charge.* — Cette épuration est basée sur le déplacement d'un sel ferrique soluble par l'oxyde de zinc. En effet, si sur du perchlorure de fer on fait réagir de l'oxyde de zinc, le fer sera transformé en peroxyde hydraté (Fe^2O^3,3 H^2O) insoluble, et le zinc, à l'état de chlorure de zinc, restera dans la solution

$$Fe^2Cl^6 + 3\,ZnO = Fe^2O^3 \text{ hydraté} + 3\,ZnCl^2.$$

Si la quantité d'oxyde est suffisante, tout le fer de la

liqueur sera éliminé et la solution ne contiendra plus que du chlorure de zinc.

La liqueur provenant de la dissolution des calamines, contenant du chlorure ferrique, mis en présence de l'oxyde de zinc, donne la même réaction et, de nettement colorée, la solution devient incolore en abandonnant un dépôt rouge d'oxyde ferrique.

Nous avons songé à utiliser l'oxyde de zinc du minerai pour nous débarrasser du fer qui souillait nos solutions et, dans ce but, nous avons remplacé l'oxyde de zinc par une certaine quantité de minerai calciné.

La réaction se produit normalement et le liquide obtenu est épuré. L'acide chlorhydrique, mis en excès, n'a pas été perdu, puisque, grâce à ce tour de main, il sert à dissoudre une nouvelle quantité de zinc.

Industriellement, afin de ne pas avoir de perte de métal, c'est sur une nouvelle charge de minerai égale à celle précédemment traitée que l'on fera réagir la solution primitive.

Après un contact de quelques heures, on décante la liqueur qui aura à subir la deuxième épuration.

Le résidu sera traité par un nouvel apport d'acide chlorhydrique du commerce et donnera une nouvelle liqueur qui devra être épurée de la même façon, et ainsi de suite, la charge épuratrice devenant la charge initiale.

2° *Epuration par le chlorohypochlorite de calcium.* — Le chlorohypochlorite de calcium $[CaCl^2 + (ClO)^2Ca] + Ca(OH)^2$ rentre dans cette épuration et par son chlore et par sa chaux.

Le fer contenu dans l'acide chlorhydrique du commerce étant principalement à l'état minimum, n'est pas complètement éliminé dans l'opération précédente ; le minerai

a pu également fournir des sels ferreux, sans compter les traces de plomb qui disparaissent également dans ce traitement.

Par son chlore, le chlorohypochlorite de chaux va perchlorurer le fer qui, en présence de la chaux en excès, sera transformé en hydrate ferrique insoluble.

La liqueur sera enrichie en chlorure de calcium. Le chlorure de plomb va, grâce à la chaux et au chlore en excès, se transformer en oxyde puce de plomb (bioxyde, PbO^2).

Il en sera de même du manganèse qui passera à l'état de bioxyde insoluble.

La solution des calamines sera donc débarrassée complètement des métaux à sulfure coloré ; elle ne contiendra plus que du chlorure de zinc, du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium.

La liqueur, abandonnée à l'air, perdra le chlore en excès.

La quantité de chlorohypochlorite de chaux à employer est très faible ; il est toutefois nécessaire de pouvoir se rendre compte si l'épuration est complète. Le sulfocyanure de potassium, réactif des sels ferreux, ne nous a pas donné de bons résultats ; le réactif de choix que nous préconisons à cet effet est, soit l'eau de Javel (chlorohypochlorite de potassium), soit de la liqueur de Labarraque (chlorohypochlorite de sodium) ; ces deux solutions agissent de la même façon que le chlorure de chaux : par leur chlore, pour perchlorurer le fer, et par leur alcali, pour précipiter le zinc à l'état d'oxyde. Le précipité, blanc d'abord, se colorera au bout d'un certain temps en rouge si le fer n'a pas été complètement éliminé, le plomb donnera une coloration brune. Ce réactif permet aussi de voir si l'élimination du manganèse est complète. Dans la

négative, la liqueur surnageante se colorera au bout de quelques heures en violet par suite de formation de permanganate.

Industriellement, cette seconde épuration n'offre aucune particularité ; il sera nécessaire d'essayer la liqueur à l'eau de Javel pour s'assurer que le traitement par le chlorure de chaux a été suffisant.

Ces deux épurations sont d'un prix de revient à peu près nul, et n'exigent ni appareils, ni main-d'œuvre compliqués, ce qui, au point de vue industriel, offre de sérieux avantages.

Traitement des blendes. — Les blendes, convenablement grillées, renferment de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de fer, souvent aussi de l'oxyde de plomb. Traitées par l'acide chlorhydrique en quantité convenable, on obtiendra une solution de trois chlorures : zinc, fer et plomb ; zinc et plomb en totalité ; pour le fer, la proportion augmentera suivant la quantité d'acide employé. Les blendes, après grillage, renferment toujours de 1 à 2 p. 100 de soufre combiné, aussi le fer dissous sera-t-il à l'état minimum.

Le sulfure restant encore non décomposé donnera naissance, au contact de l'acide chlorhydrique, à de l'hydrogène sulfuré, agent réducteur qui transforme en sel ferreux le chlorure ferrique formé.

Dans ce cas, l'épuration se fera en une seule opération à froid, au moyen du chlorohypochlorite de chaux ; le fer sera insolubilisé à l'état d'hydrate ferrique, le plomb à l'état de bioxyde PbO^2.

La solution épurée contiendra seulement du chlorure de zinc.

Il faut avoir soin d'éliminer les blendes contenant du cadmium qui sont, du reste, peu fréquentes.

Les sels de cadmium étant très voisins des sels de zinc, une séparation industrielle est impossible ; le sulfure de zinc produit serait souillé de sulfure jaune de cadmium.

Pour obtenir le blanc de zinc de la solution épurée, plusieurs procédés peuvent être appliqués : on peut obtenir, soit de l'oxyde, soit du sulfure de zinc. Nous allons étudier séparément chaque procédé.

Préparation de l'oxyde de zinc. — De la solution épurée, nous précipitons le zinc à l'état d'oxyde hydraté.

Ce produit, desséché et déshydraté par une légère calcination, constitue une forme de nos blancs de zinc.

Une solution de zinc traitée par un alcali donne un précipité d'oxyde.

Dans le cas particulier qui nous occupe, nous ne pouvons employer ni la soude ni la potasse qui précipiteraient la chaux et la magnésie en même temps que le zinc. Nous nous sommes alors adressés à l'ammoniaque qui précipitera seulement le zinc.

$$Zn\,Cl^2 + 2\,AzH^3 + H^2O = ZnO + 2\,ClAzH^4$$

L'ammoniaque ne produit pas de précipité d'oxyde avec les sels de calcium.

Et, comme nous avons déjà production de chlorhydrate d'ammoniaque résultant de la précipitation du chlorure de zinc, il ne pourra y avoir précipitation de magnésie et le précipité formé sera presque exclusivement de l'oxyde de zinc hydraté ; ce dépôt, convenablement lavé pour être débarrassé des sels de calcium et de magnésium, sera desséché.

Dans les eaux-mères on récupérera le chlorhydrate d'ammoniaque formé, en le séparant par cristallisation des chlorures de calcium et de magnésium très solubles.

Dans la précipitation précédente, il ne faut pas oublier que l'oxyde de zinc hydraté formé est soluble dans un excès de précipitant.

L'hydrate de zinc étant indifférent joue le rôle de base vis-à-vis des alcalis et le rôle d'acide vis-à-vis des bases. Il forme dans le dernier cas des zincates. En présence d'un excès d'ammoniaque, il formera du zincate d'ammoniaque $Zn(OAzH^4)^2$ qui est soluble.

$$Zn(OH)^2 + 2\ AzH^3 = Zn(OAzH^4)^2$$

Pour éviter la formation de ce composé, il faudra donc mettre la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire à la précipitation du zinc contenu dans la solution.

Connaissant le titre en zinc de la liqueur à traiter, il est facile de calculer la proportion d'ammoniaque à employer, sachant qu'à un atome de zinc correspondent 2 molécules d'ammoniaque.

La teneur en zinc de la liqueur sera donnée par un dosage volumétrique ; pour connaître la richesse de la dissolution ammoniacale, on prendra la densité et, se rapportant aux tables établies, on aura le pourcentage de gaz ammoniac contenu dans la solution.

Pour ne citer qu'une seule de nos expériences dans laquelle la liqueur chlorurée contenait 50 gr. de zinc par litre, la solution ammoniacale de densité 0,922 à 15° renfermait, d'après les tables, 21,12 d'AzH^3 p. 100.

A 65,5 de zinc correspond $17 \times 2 = 34$ d'AzH^3.

à 1 de zinc correspond $\frac{34}{65,5}$

et à 50 de zinc $\frac{34 \times 50}{65,5} = 25,95$ d'AzH^3.

Il faudra donc 25 gr. 95 de gaz ammoniac par litre de solution de zinc à 50 gr.

La solution ammoniacale renfermant 21 gr. 12 d'AzH^3 p. 100, il faudra employer :

$\frac{100 \times 25,95}{21,12} = 122$ gr. 86 d'ammoniaque par litre de solution zincifère.

En opérant ainsi on est sûr de transformer en oxyde hydraté tout le zinc de la liqueur.

L'oxyde de zinc obtenu par ce procédé a été analysé qualitativement, nous lui avons fait subir les réactions de pûreté ordinaires, nous avons trouvé une très faible proportion d'oxyde de magnésium.

Préparation du sulfure de zinc. — Plusieurs méthodes avantageuses nous ont permis d'obtenir ce corps à l'état pur.

1° Par l'hydrogène sulfuré. — En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel de zinc, on obtient un précipité blanc de sulfure à condition, disent les traités, que la liqueur soit absolument neutre.

La précipitation du zinc n'est jamais complète, car la formation du sulfure donne lieu à la mise en liberté de l'acide correspondant au sel de zinc de la dissolution et le sulfure de zinc soluble dans les acides minéraux ne peut plus précipiter,

$$SH^2 + ZnCl^2 = SZn + 2\,HCl$$

Le sulfure de zinc étant insoluble dans l'acide acétique, on a une précipitation totale de ce métal si on ajoute dans la liqueur de l'acétate de sodium ou de potassium.

Industriellement, cette dernière condition ne pouvait

convenir, vu le prix élevé des acétates, et vu surtout la quantité énorme qu'il faudrait en employer.

Le problème qui se posait était l'absorption de l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, par un corps capable de le neutraliser assez rapidement et d'un prix sensiblement nul.

Le carbonate de chaux, qui se trouve à l'état à peu près pur dans la nature, nous a paru convenir admirablement, et c'est à la craie qui, par sa structure, est très facilement attaquable, que nous nous sommes adressé pour obtenir le résultat désiré.

Ce produit n'est pourtant pas d'une pureté absolue et contient des traces de fer et de manganèse qui viennent souiller le sulfure de zinc obtenu, par suite de la formation de petites quantités de sulfures colorés de ces métaux.

Grâce à cette manière d'opérer, nous avons obtenu la précipitation complète du zinc de nos solutions, à l'état de sulfure hydraté.

L'acide chlorhydrique mis en liberté par l'action de l'hydrogène sulfuré, en présence du carbonate de chaux, forme du chlorure de calcium et de l'anhydride carbonique qui se dégage.

$$2\,HCl + CO^3Ca = CaCl^2 + CO^2 + H^2O$$

Le chlorure de calcium, soluble, reste dans les eaux-mères.

Nous croyons utile de faire remarquer que nous avons toujours précipité le sulfure de zinc, en solution nettement acide ; en effet, pendant la durée de l'opération, la liqueur n'est jamais neutre. Ce n'est que si l'acidité devient trop élevée que la précipitation s'arrête, mais

elle se produit toujours si la quantité d'acide chlorhydrique n'est pas trop considérable.

Le sulfure de zinc étant moins soluble en milieu acide que les sulfures de fer et de manganèse, ces deux derniers corps ne précipitent qu'après la transformation complète du zinc. Si l'on arrête l'opération avant la précipitation totale du zinc, le produit obtenu ne sera pas souillé de ces sulfures colorés.

Il est toutefois préférable, pour ne pas avoir de perte en zinc, d'employer un carbonate de chaux absolument pur ; pour cela nous transformons en carbonates les chlorures de calcium et de magnésium de nos eaux-mères, par du carbonate de sodium.

Le mélange des carbonates (chaux et magnésie) ainsi obtenu sera exempt de fer et de manganèse, tout en étant d'un prix de revient fort minime ; comprimé en cubes de dimensions appropriées, il constituera le meilleur absorbant industriel de l'acide chlorhydrique.

Connaissant le volume de la solution zincifère mise en traitement et son pourcentage en zinc, il est facile de calculer la quantité d'acide chlorhydrique mis en liberté ; on en déduira la proportion de carbonate nécessaire à son absorption.

Les formules de ces deux réactions successives nous montrent qu'à un atome de zinc correspond une molécule de carbonate de chaux.

Comme dans nos divers essais nous avons toujours ramené nos solutions à 50 gr. de zinc par litre, et que d'autre part nos récipients étaient jaugés à 10 litres, il était facile de calculer la quantité d'absorbant à employer.

Si 65,5 de zinc correspondent à 100 de carbonate de chaux, 500 gr. de zinc correspondront à

$$\frac{100 \times 500}{65,5} = 763 \text{ gr. } 35 \text{ de } CO^3Ca$$

C'est cette quantité de carbonate de chaux que nous avons employée au cours de nos essais.

Pratiquement le courant d'hydrogène sulfuré, provenant d'un générateur, est amené dans des récipients clos d'une capacité de 15 litres environ ; la partie supérieure est munie d'une ouverture assez grande pour pouvoir y introduire, dans un sac en toile d'amiante, la quantité de carbonate de chaux nécessaire à l'opération ; ce sac est suspendu de façon à ne plonger que dans la partie supérieure du liquide ; le couvercle, garni de joints étanches en caoutchouc, porte les deux tubes d'entrée et de sortie des gaz, ainsi qu'une tubulure de sûreté.

Ces récipients sont en verre, plusieurs semblables sont attelés l'un à la suite de l'autre, de façon à absorber tout le gaz produit. L'absorption est facilitée par une agitation fréquente des appareils. Dans ces conditions, le zinc se précipite à l'état de sulfure, l'anhydride carbonique se dégage à l'extrémité du dernier récipient.

Au moyen d'un robinet placé sur le flanc des vases, on peut faire des prises d'essai afin de constater la marche de l'opération, et de se rendre compte du moment où la précipitation est complète.

Au fur et à mesure qu'un appareil est épuisé, il est enlevé et remplacé par un nouveau placé en queue de la série.

Le blanc de zinc ainsi obtenu est, après d'abondants lavages à l'eau chaude, séché à l'étuve ; il se présente alors sous l'aspect d'une poudre blanche impalpable qui, à l'analyse, ne révèle aucune impureté.

Pour produire l'hydrogène sulfuré servant à précipiter le zinc, on s'adresse aux minerais sulfurés de ce métal, les blendes. L'acide chlorhydrique sert, dans ce cas, à double usage, en produisant à la fois de l'hydro-

gène sulfuré et du chlorure de zinc. Cette attaque doit se faire sur du minerai non grillé, pulvérisé, par de l'acide bouillant. La liqueur qui en résulte contient les impuretés de la blende ; le fer s'y trouvera à l'état de chlorure ferreux, aussi l'épuration de cette liqueur devra se faire seulement au moyen du chlorohypochlorite de calcium.

Ce procédé de préparation du sulfure de zinc hydraté est assez économique, seul l'outillage compliqué qu'il nécessite comme générateur et bacs à précipitation nous a amené à rechercher une méthode plus simple.

2° Par un sulfure alcalin. — Nous avons essayé la précipitation du zinc, à l'état de sulfure hydraté au moyen d'un sulfure alcalin et principalement le monosulfure de sodium qui se trouve abondamment dans le commerce.

On a la réaction

$$ZnCl^2 + SNa^2 = ZnS + 2\ NaCl$$

La dissolution du sulfure simplement versée dans la liqueur zincifère produit la précipitation du métal.

Au point de vue industriel, ce traitement, par le monosulfure de sodium, n'est pas applicable à cause du prix élevé de ce corps ; de plus, le chlorure de sodium formé n'a aucune valeur marchande.

Il n'en est pas de même du sulfure de baryum qui est la source de tous les sels de baryum et qui, après avoir fourni le sulfure de zinc, pourra, récupéré dans les eaux de lavage, nous donner des composés barytiques d'une valeur plus grande que le sulfure de baryum initial.

Traitement par le sulfure de barym. — La précipitation du zinc par le sulfure de baryum est la plus avantageuse au point de vue pratique et économique ; c'est ce

procédé que nous préconisons spécialement pour obtenir en grand le sulfure de zinc destiné à remplacer la céruse.

La barytine, sulfate de baryte naturel, SO^4Ba, est assez répandue dans la nature ; elle accompagne très souvent les minerais de zinc, de plomb, d'argent et de cuivre. Elle est blanche ou grise, très dure, très dense.

Insoluble dans les acides et les alcalis, elle décrépite et fond difficilement.

Un mélange de sulfate de baryte et de charbon, chauffé au rouge, fournit le sulfure de baryum BaS.

$$SO^4Ba + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

On fait un mélange intime de 50 gr. de charbon et de 200 gr. de sulfate de baryum naturel que l'on chauffe au rouge dans un creuset ; on obtient ainsi le sulfure de baryum qui reste mélangé avec l'excès du charbon et un peu de sulfate non décomposé. Si on traite la masse par l'eau bouillante, le sulfure se dissout et donne, par refroidissement, du sulfhydrate de sulfure de baryum mêlé d'hydrate.

$$2\,BaS + 2\,H^2O = Ba(SH)^2 + Ba(OH)^2$$

C'est cette dissolution de sulfure de baryum qui nous sert à préparer le sulfure de zinc (1).

La dissolution épurée provenant des minerais est donc traitée par le sulfure de baryum ; on a la réaction :

$$SBa + ZnCl^2 = ZnS + BaCl^2$$

---

(1) Elle est également la source de tous les composés barytiques ; mis en ébullition avec de l'oxyde de cuivre, elle donne de l'hydrate de baryum ; traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne le chlorure de baryum ; traité par l'acide azotique, elle donne de l'azotate de baryum.

En réalité le réaction est plus complexe par suite de la décomposition du sulfure de baryum par l'eau en sulfhydrate de sulfure de baryum et baryte

$$2\,BaS + 2\,H^2O = Ba(SH)^2 + Ba(OH)^2$$

On aura donc :

$$Ba\,(SH)^2 + 2\,Zn\,Cl^2 = 2\,Zn\,S + Ba\,Cl^2 + 2\,HCl$$
$$Ba\,(OH)^2 + Zn\,Cl^2 = Zn\,O + Ba\,Cl^2 + H^2O$$

Le sulfure de zinc obtenu devrait être mêlé d'oxyde ; mais, par suite de la formation d'acide chlorhydrique dans la première de ces réactions, l'oxyde de zinc qui a pu se former se dissoudra en formant du chlorure.

$$ZnO + 2\,HCl = Zn\,Cl^2 + H^2O$$

Le chlorure de zinc sera donc précipité en sulfure.

L'acide produit peut aussi transformer l'hydrate de baryum en chlorure qui n'agit plus sur le zinc.

En réalité, le précipité est uniquement composé de sulfure de zinc et, finalement, c'est la réaction simple qui se produit.

Pour nous en rendre compte, nous avons fait réagir, l'une sur l'autre, des solutions de sulfure de baryum et de chlorure de zinc de titres connus, de façon que les poids moléculaires se correspondent. Le poids du sulfure précipité concordait exactement avec les quantités de produits mis en présence et il ne restait plus de zinc, ni de sulfure dans la solution.

Les eaux mères contiendront, en plus des chlorures de calcium et de magnésium provenant des minerais, une quantité de chlorure de baryum correspondant au sulfure employé et qui pourra être récupéré sous des états différents.

Pratiquement, on n'aura qu'à verser directement la solution sulfureuse dans la liqueur de zinc. Par essais sur papier au carbonate de plomb, on se rendra exactement compte du moment où la précipitation du zinc sera complète. Pour la bonne qualité du produit, il ne faut pas qu'il y ait excès de sulfure, car on aurait alors formation de sulfhydrate de sulfure de zinc Zn^3H^2SH qui est jaunâtre.

Les eaux mères, jointes aux premières eau de lavage, seront conservées pour la récupération des sous-produits.

Au cours de nos divers essais, nous avons observé que le sulfure de zinc obtenu par précipitation au moyen d'un sulfure alcalin ou alcalino-terreux, était plus ou moins coloré en jaune et formait après dessiccation des masses non pulvérulentes. Les essais qualitatifs ne nous décelant aucune trace de métaux étrangers, cette coloration ne pouvait provenir que d'un excès de soufre. Nous avons pu caractériser la présence de ce corps non combiné, en triturant le produit obtenu avec du sulfure de carbone. Le liquide surnageant, après décantation, abandonnait par évaporation un dépôt assez abondant de soufre.

Il importait de se rendre compte d'où pouvait provenir cette formation de soufre en excès.

Deux causes étaient susceptibles de produire cette impureté :

1° Le chlore ayant servi à l'épuration :

2° La polysulfuration du sulfure employé pour la précipitation.

Pour essayer d'empêcher la formation du soufre résultant de la décomposition d'un sulfure soluble par le chlore non complètement éliminé, nous avons évaporé à sec la liqueur provenant de la dissolution de nos mine-

rais. Reprenant par l'eau, nous avons fait agir le sulfure soluble sur cette nouvelle solution.

Malgré cette précaution, nous avons obtenu un produit souillé de soufre ; le chlore n'était donc pas le seul agent produisant la décomposition du sulfure.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux se transforment au contact de l'air en polysulfures.

Ainsi le monosulfure de sodium (SNa^2) va peu à peu, sous l'action oxydante de l'air, se transformer en bi, tri, tétra et pentasulfure (de formules S^2Na^2 — S^3Na^2 — S^4Na^2 — S^5Na^2).

Le polysulfure ainsi formé, au contact du chlorure de zinc, nous donnera :

$$S^3Na^2 + ZnCl^2 = ZnS + 2\ NaCl + 2\ S$$

d'où formation de soufre libre qui souille le sulfure de zinc produit.

Une autre inconvénient de la polysulfuration des sulfures est dû à la formation de l'hydrate correspondant. Cet hydrate agissant sur les chlorures de calcium et de magnésium précipitera une partie de ces sels à l'état d'oxyde, chaux et magnésie. Il en sera de même pour le chlorure de zinc qui dans les mêmes conditions fournira une très légère proportion d'oxyde.

Il est donc de toute nécessité, pour obtenir un sulfure de zinc exempt de soufre, d'employer des sulfures solubles non polysulfurés.

C'est donc avec des sulfures de sodium ou de baryum venant d'être préparés et des solutions récentes de ces sels que l'on devra opérer les précipitations.

Le produit résultant de cette opération est une poudre blanche, impalpable, constituée par du sulfure de zinc

hydraté. Mêlé à l'huile de lin, il forme une peinture excessivement couvrante, d'une blancheur parfaite.

Le sulfure de zinc, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, a été analysé qualitativement. La solution acide traitée par l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité (absence de plomb, cadmium, arsenic). La solution chlorhydrique ne précipite pas le chlorure de baryum (absence de sulfates). Elle donne avec l'ammoniaque un précipité blanc très facilement soluble dans un excès de réactif (absence d'aluminium, métaux alcalino-terreux). La solution ammoniacale précipite en blanc pur par le sulfure d'ammonium (absence de métaux étrangers). Elle ne précipite pas par l'oxalate d'ammoniaque (absence de calcium) ; ni par le chlorhydrate d'ammoniaque et le phosphate de soude (magnésium).

Préparation des lithopones. — Nous avons essayé de fabriquer, en partant de notre liqueur chlorhydrique épurée provenant du traitement direct des minerais, des lithopones, plus ou moins riches en zinc.

Pour cela, nous partons du sulfure de zinc obtenu par le sulfure de baryum ; on lave le précipité abondamment pour le débarrasser complètement des chlorures de baryum, de calcium et de magnésium.

On le délaye dans une solution de titre connu de sulfure de baryum, correspondant à la proportion désirée de sulfate de baryum, on verse dans le tout une dissolution de sulfate de soude, il se forme un précipité de sulfate de baryum :

$$SBa + SO^4Na^2 = SO^4Ba + SNa^2.$$

Les eaux-mères contiennent du sulfure de sodium qui doit servir à précipiter du zinc, soit dans la même opéra-

tion, par adjonction d'un nouvel apport de liqueur zincifère, soit dans un autre traitement. Il est nécessaire qu'il ne reste pas de sulfate de soude en excès, car, en présence du chlorure de calcium des solutions, on aurait précipitation du sulfate de calcium.

Nous avons ainsi obtenu des lithopones variant de titre suivant la quantité de sulfure de baryum employé ; dans tous les cas, nous fabriquons un mélange intime de sulfure de zinc et de sulfate de baryum.

Calcination du sulfure de zinc. — Le sulfure de zinc chauffé au contact de l'air peut donner, soit du sulfate de zinc, soit de l'oxyde ; à une température peu élevée, il y a formation de sulfate. A haute température, on obtient de l'oxyde de zinc et de l'anhydride sulfureux par dissociation du sulfate formé.

En partant de nos sulfures, nous pouvons donc obtenir du sulfate de zinc chimiquement pur ; le sulfate de zinc ainsi obtenu sera dissous et, par évaporation, nous obtiendrons du sulfate cristallisé $SO^4Zn + 7\ H^2O$.

Nous obtiendrons également par l'oxydation à haute température, de l'oxyde de zinc chimiquement pur, qui aura l'avantage sur l'oxyde de zinc précipité, d'être plus tenu.

Grâce à la propriété du sulfate de zinc de rendre les huiles siccatives, on pourra, en limitant les phénomènes d'oxydation, obtenir des peintures siccatives par elles-mêmes et constituées, soit d'un mélange de sulfure et de sulfate de zinc, soit de sulfate et d'oxyde.

Nous terminons ici l'étude spéciale de la fabrication des blancs de zinc par nos procédés ; mais nous pouvons tirer de nos liqueurs zincifères d'autres produits qui deman-

daient également auparavant l'emploi du zinc métal dissous dans un acide ; nous voulons parler des chromates de zinc.

Chromates de zinc. — CrO^4Zn. Le chromate de zinc, couleur jaune bouton d'or, mis dans le commerce par MM. Barruel et Leclaire, s'allie très bien aux autres produits employés dans la peinture à l'huile, couvre parfaitement et peut lutter avantageusement avec le chromate de plomb qui a le désavantage de noircir assez rapidement. Un autre avantage du chromate de zinc sur le chromate de plomb est sa non-toxicité. Une ordonnance de police du 5 avril 1884 et des instructions ministérielles, en date du 15 février 1888, prises à la suite d'un vœu émis par le Conseil consultatif d'hygiène de France, proscrivent l'emploi des chromates de plomb dans la coloration des bonbons, des denrées alimentaires et des jouets. Le chromate de zinc, au contraire, est toléré dans la coloration des jouets et des papiers destinés à contenir des substances alimentaires.

En associant au chromate de zinc du bleu de Prusse, tous deux récemment précipités et encore humides, lavant le mélange et le séchant doucement à l'étuve, on obtient toute une gamme de verts de zinc constituant des peintures de qualité supérieure (1).

Chlorure de zinc. — Il nous a paru intéressant de

---

(1) Le vert de Rinmann est également un vert de zinc, obtenu en chauffant au rouge de l'oxyde de zinc et de l'azotate de cobalt. Vu son prix de revient fort élevé ce produit est d'un emploi peu courant.

chercher à séparer le chlorure de zinc contenu dans nos solutions, des chlorures de calcium et de magnésium qui le souillent.

C'est par la distillation que nous avons pu obtenir le chlorure de zinc à l'état pur.

En effet, le chlorure de zinc fond à 250° et se volatilise à 680°.

Le chlorure de calcium fond à 200° dans son eau de cristallisation, puis se solidifie au-dessus de cette température, pour subir la fusion ignée vers 720°.

Le chlorure de magnésium est décomposé par la chaleur en oxyde et acide chlorhydrique. MgO + HCl.

On se rend aisément compte qu'il sera facile, étant donné l'action différente de la chaleur sur ces différents corps, d'obtenir la distillation du chlorure de zinc seul volatil.

C'est ce qui se passe en chauffant vers 800° le résidu de l'évaporation de nos dissolutions de calamines, les vapeurs recueillies fournissent du chlorure de zinc pur.

Il nous reste à traiter la question des sous-produits q i, dans notre fabrication, est d'une importance capitale, car grâce à eux nous récupérons largement les frais occasionnés par la préparation du sulfure de zinc.

Barγum. — Le sulfure de baryum est, dans l'industrie, la source de tous les autres sels de ce métal, il n'a agi pour nous que comme sulfure et reste, dans nos solutions, à l'état de chlorure de baryum. C'est sous cet état que nous allons le séparer des autres chlorures, calcium et magnésium, qui l'accompagnent dans nos eaux-mères.

Ces trois chlorures n'ont pas du tout la même solubilité, ainsi :

36 parties de $BaCl^2$ saturent 100 parties d'eau à 15°
74 parties de $CaCl^2$ saturent 100 parties d'eau à 15°
160 parties de $MgCl^2$ saturent 100 parties d'eau à 15°

Par réduction des eaux-mères et après refroidissement on obtiendra la cristallisation de la majeure partie du chlorure de baryum

$$BaCl^2,\ 2\ H^2O.$$

Redissous et cristallisé à nouveau on obtiendra ce produit à l'état pur.

Le chlorure de baryum est employé en assez grande quantité en agriculture, il est même préconisé depuis peu comme insecticide pour combattre les insectes ampélophages (cochylis et eudemis) qui ravagent nos vignobles.

Du chlorure de baryum on pourra obtenir divers autres produits barytiques tels que : sulfate de baryum précipité, plus fin que la barytine naturelle, et par conséquent de qualité supérieure pour la préparation des barytes teintes.

La solution de chlorure de baryum cristallisé, traitée par des chromates de potasse ou de soude, fournira des chromates de baryte BaO, CrO^3, employés dans les arts sous le nom de jaune d'outremer, poudre jaune citron insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Avec ce jaune de baryum, il sera facile d'obtenir des verts de baryum par addition de bleu de Prusse.

Les eaux mères contiennent en outre les chlorures de magésium et de calcium.

Par le procédé Schlœsing on pourrait transformer le chlorure de magnésium en hydrate de ce métal. Par calcination on obtiendrait de la magnésie.

Le chlorure de calcium restant en dernier lieu pourrait être récupéré soit à l'état cristallisé soit fondu. De l'étude rapide de ces sous-produits il résulte que nous pouvons tirer parti des principaux composants qui entrent dans le minerai de zinc et obtenir des produits qui, tout en étant de valeur peu élevée, sont d'un écoulement facile dans l'industrie.

ETUDE SOMMAIRE DES GITES DE ZINC DE L'AVEYRON

Au point de vue de ses gîtes métallifères le département de l'Aveyron n'est encore que peu connu. Situé sur les contreforts bouleversés du plateau central et sillonné de failles nombreuses, il possède comme les départements limitrophes (Gard et Hérault), de nombreux gisements de métaux divers, or, plomb, zinc, fer, cuivre, baryte, etc., peu ou même pas du tout exploités.

Le zinc est le métal qui paraît le plus abondant surtout dans la région de Millau, où les affleurements découverts récemment semblent continuer les gîtes nombreux du Gard dont les plus importants, les Malines et les Avinières, sont de véritables richesses naturelles.

Les divers gisements zincifères que nous avons pu étudier se rencontrent dans les dolomies brun-rougeâtre, qui dans les environs de Millau forment l'étage sinémurien (terrain jurassique), et qui s'étendent bien loin au delà, soit vers Rodez, soit même du côté du Vigan.

Ces dolomies conservent le même aspect physique et les mêmes caractères dans tout le département de

l'Aveyron, mais elles éprouvent dans l'arrondissement du Vigan (Gard) une modification importante ; elles y sont représentées par un calcaire dolomitique compact blanc-jaunâtre, un peu marneux ; comme celles de l'Aveyron, elles renferment à elles seules tous les gîtes zincifères importants qui sont connus dans le pays.

Il est intéressant de remarquer que d'une manière générale tous les différents gîtes de zinc de la région Aveyron, Gard, Hérault, ont entre eux des analogies frappantes et sont tous situés sans exception, dans l'étage sinémurien au contact des grandes failles et à proximité de centres d'éruption volcanique.

Dans la région immédiate de Millau, au nord, nous trouvons le gisement de Saint-Germain, qui est le plus important comme étendue. La minéralisation y est surtout intense à proximité du volcan d'Azinières ; elle devient diffuse et s'appauvrit en allant vers l'est.

Non loin de là, assez proche d'Azinières, à l'ouest, est Soulobre très nettement minéralisé et appartenant à la concession de Creissels.

Les calamines réapparaissent au sud de Millau avec des caractères absolument identiques. Ici les centres éruptifs se trouvaient à Tiergues et à Saint-Jean-d'Alcapiés, où ils sont encore visibles sous forme de pointements basaltiques qui émergent au-dessus des marnes supra-liasiques. Les travaux du Casse (près de Saint-Rome-de-Cernon), les seuls qui aient été entrepris dans cette région, ont découvert un gîte qui, selon toute probabilité, fait partie de tout un système de points minéralisés.

Sur le flanc d'une faille très étendue longeant la voie ferrée de Millau à Séverac, près de l'église de Vézouillac,

on trouve un gisement important de calamine. Une particularité à signaler est que l'on se trouve ici par exception non plus dans le sinémurien, mais dans l'étage immédiatement inférieur, l'héttangien. Dans cette mine qui est en voie d'exploitation le minerai est plus riche que celui de Saint-Germain ; la calamine y est plus plombeuse, et se trouve souvent mêlée à des amas assez volumineux de blende grise très riche.

Il reste encore beaucoup à étudier au point de vue gisements de zinc dans le département de l'Aveyron et tout porte à croire que des recherches exécutées soigneusement sur les affleurements du sinémurien au voisinage des grandes failles et principalement tout près des dykes basaltiques aménéraient la découverte de gîtes dont rien jusqu'ici n'a fait soupçonner l'existence.

Les gisements zincifères de Saint-Germain que l'on commence seulement à exploiter nous ont fourni le minerai nécessaire à nos essais de sulfure, aussi avons-nous pu les étudier d'une façon plus complète.

Dans cette mine dont l'étendue est de plusieurs centaines d'hectares, les amas métallifères apparaissent à la surface sous forme de petites crêtes émergeant au-dessus du sol assez uni des garrigues, quelques-uns contiennent de la barytine (SO^4Ba) servant de gangue à des remplissages zincifères. Les gîtes sont formés presque exclusivement par des calamines peu ferrugineuses et mélangées parfois à de petites quantités de galène. La blende n'apparaît que d'une façon tout à fait exceptionnelle ; le manganèse s'y rencontre quelquefois sous formes de dendrites.

L'ensemble de la minéralisation affecte une disposition en couche, qui paraît au premier abord s'étendre sur

une immense étendue, donnant ainsi l'impression d'un gîte d'une extraordinaire richesse. Un examen plus approfondi montre qu'il n'y a là qu'un groupement de points minéralisés, dont certains peuvent offrir une superficie assez considérable, tandis que d'autres ne sont formés que de simples crêtes, sans pénétration intérieure. Quelquefois ces points sont réunis par des veinules qui forment un réseau recouvrant de vastes espaces ; en suivant ces petites ramifications on arrive à des renflements où la minéralisation atteint son maximum comme étendue et comme épaisseur, mais en général le minerai semble surtout être superficiel, cependant dans certains chantiers récemment découverts, la calamine tend à pénétrer plus profondément.

Le sol étant partout recouvert d'herbes et de terre végétale, il s'ensuit que la majeure partie des gisements est encore inconnue ; de légers décapages à exécuter sur de grandes surfaces suffiraient à mettre à jour des affleurements encore insoupçonnés.

Nous avons effectué de très nombreux dosages des minerais de zinc extraits des divers chantiers actuellement exploités de cette mine. La moyenne des teneurs en zinc pour des minerais non calcinés est environ de 28 p. 100, ce qui après calcination fournit des calamines très marchandes d'une moyenne de 35 à 40 p. 100 de zinc.

Une analyse complète faite sur un échantillon moyen provenant d'un lot de 130 tonnes de minerai calciné provenant de différents chantiers de la mine de Saint-Germain a donné :

Zn.....	35,0 p. 100	Fe.....	3,4 p. 100
S	0,5 —	Cu.....	0,1 —
CaO	11,5 —	As..	0,0 —
MgO.....	8,3 —	Perte à la	
Pb	0,5 —	calcination	10,3 —
Sb,Sn,Au	traces	BaO.....	0,2 —
SiO^2.....	18,9 —	Ag.....	80 gr. p. ton.

Nous avons eu à rechercher les teneurs en zinc des calamines extraites à Saint-Germain. Nous avons effectué ces dosages pour l'échantillonnage des divers types de minerais. Ces analyses sont nécessaires pour la bonne exploitation d'une mine.

Du 22 mai 1911

Echantillons de calamine provenant du chantier n° 50

N° 1	Zn p. 100	23,11	N° 14	Zn p. 100	29,40
N° 2	—	31,53	N° 15	—	29,50
N° 3	—	16,25	N° 16	—	21,55
N° 4	—	13,45	N° 17	—	33,50
N° 5	—	23,60	N° 18	—	43,60
N° 6	—	19,40	N° 19	—	37,80
N° 7	—	13,10	N° 20	—	41,50
N° 8	—	33,99	N° 21	—	14,15
N° 9	—	37,30	N° 22	—	39,95
N° 10	—	16,25	N° 23	—	15,55
N° 11	—	38,60	N° 24	—	24,69
N° 12	—	32,58	N° 25	—	25,74
N° 13	—	40,40			

Du 25 mai 1911

Echantillons provenant du chantier n° 50

N° 1	Zn p. 100	18,90	N° 5	Zn p. 100	37,84
N° 2	—	23,10	N° 6	—	13,55
N° 3	—	20,45	N° 7	—	12,60
N° 4	—	29,95			

Du 2 juin 1911

Echantillons provenant du chantier n° 50

N° 1	Zn p. 100	21,40	N° 4	Zn p. 100	15,30
N° 2	—	12,40	N° 5	—	22,40
N° 3	—	20,40	N° 6	—	35,70

Du 9 juin 1911

Echantillons provenant du chantier n° 10

N° 1	Zn p. 100	28,05	N° 4	Zn p. 100	26,50
N° 2	—	28,05	N° 5	—	18,55
N° 3	—	24,00	N° 6	—	19,40

Du 12 juin 1911

Echantillons provenant du chantier n° 47

N° 1	Zn p. 100	31,10	N° 10	Zn p. 100	27,00
N° 2	—	16,66	N° 11	—	11,60
N° 3	—	30,80	N° 12	—	21,20
N° 4	—	40,28	N° 13	—	17,16
N° 5	—	22,20	N° 14	—	14,15
N° 6	—	19,70	N° 15	—	40,39
N° 7	—	19,20	N° 16	—	29,79
N° 8	—	15,65	N° 17	—	12,11
N° 9	—	39,40	N° 18	—	11,60

Du 13 juin 1911

Echantillon provenant d'un chantier
situé dans les communaux de Millau

Zn p. 100 26,00

Des 21 et 23 mai 1911

Echantillons provenant du chantier Lacau

N° 1	Zn p. 100	23,50	N° 3	Zn p. 100	38,03
N° 1 bis	—	42,62	N° 4	—	29,27
N° 2	—	18,85			

Echantillon provenant du chantier n° 7

Zn p. 100 26,36

Du 3 juillet 1911

Echantillons provenant du chantier n° 40

N° 1	Zn p. 100	35,82	N° 5	Zn p. 100	25,26
N° 2	—	12,27	N° 6	—	13,49
N° 3	—	18,77	N° 7	—	22,42
N° 4	—	11,05			

Du 11 juillet 1911

Echantillon provenant du chantier Lacau

Zn p. 100 35,36

Echantillon provenant du chantier n° 42 bis

Zn p. 100 28,10

Du 26 juillet 1911

Echantillons provenant du chantier Lacau

N° 1	Zn p. 100	33,84	N° 3	Zn p. 100	34,81
N° 2	—	27,25	N° 4	—	24,50

Du 5 août 1911

Echantillon provenant du chantier n° 41 bis

Zn p. 100 36,56

Du 14 août 1911

Echantillon provenant du chantier n° 51

Zn p. 100 25,50

Du 17 août 1911

Echantillons provenant des Communaux de Millau

N° 1	Zn p. 100	24,90	N° 7	Zn p. 100	11,21
N° 2	—	24,00	N° 8	—	26,10
N° 3	—	10,50	N° 9	—	23,70
N° 4	—	29,70	N° 10	—	22,90
N° 5	—	36,50	N° 11	—	traces
N° 6	—	19,70			

Du 19 août 1911

Echantillons provenant des Communaux de Millau

N° 1	Zn p. 100	26,90	N° 5	Zn p. 100	25,30
N° 2	—	28,50	N° 6	—	22,90
N° 3	—	22,50	N° 7	—	27,70
N° 4	—	34.10			

Du 28 août 1911

Echantillons provenant du chantier Grande Tranchée n° 1

N° 1	Zn p. 100	30,11	N° 4	Zn p. 100	13,10
N° 2	—	26,81	N° 5	—	22,94
N° 3	—	16,36			

Du 8 septembre 1911

Echantillons provenant du chantier Virenque

N° 1 Zn p. 100 22,33 N° 2 Zn p. 100 18,26

Du 9 septembre 1911

Échantillon provenant du chantier Virenque

Zn p. 100 26,77

Du 14 septembre 1911

Echantillons provenant du chantier Virenque

N° 1	Zn p. 100	27,47	N° 5	Zn p. 100	10,30
N° 2	—	22,55	N° 6	—	20,10
N° 3	—	16,15	N° 7	—	36,68
N° 4	—	44,60	N° 8	—	20,10

Echantillons provenant du chantier Virenque

N° 1	Zn p. 100	22,06	N° 9	Zn p. 100	40,62
N° 2	—	6,87	N° 10	—	40,03
N° 3	—	18,84	N° 11	—	20,08
N° 4	—	22,55	N° 12	—	17,61
N° 5	—	25,49	N° 13	—	37,25
N° 6	—	24,12	N° 14	—	40,19
N° 7	—	23,04	N° 15	—	20,12
N° 8	—	25,95			

Du 20 septembre 1911

Terres calaminaires provenant du chantier n° 51

N° 1 criblé Zn p. 100 24,50
N° 2 résidu (fin) Zn p. 100 15,86

Du 22 septembre

Echantillons provenant du chantier n° 51

N° 1	Zn p. 100	30,08	N° 8	Zn p. 100	16,50
N° 2	—	41,72	N° 9	—	24,26
N° 3	—	44,15	N° 10	—	15,53
N° 4	—	33,55	N° 11	—	31,04
N° 5	—	15,53	N° 12	—	41,24
N° 6	—	22,32	N° 13	—	34,94
N° 7	—	24,26	N° 14	—	18,83

Du 26 septembre 1911

Minerai provenant du chantier n° 50

Zn p. 100. 25,46

Du 29 septembre 1911

Echantillons provenant du chantier n° 50

Terres calaminaires remplissant la grotte supérieure

N° 1 menu criblé	Zn p. 100	17,13
N° 2 —	—	16,37
N° 3 résidu du criblage	—	9.37

Du 3 octobre 1911

Echantillon provenant du chantier n° 50

Zn p. 100 21,20

Du 7 octobre 1911

Echantillons provenant du chantier n° 41

N° 1	Zn p. 100	19,47	N° 6	Zn p. 100	19,48
N° 2	—	24,62	N° 7	—	5,96
N° 3	—	3,39	N° 8	—	43,86
N° 4	—	37,51	N° 9	—	19,48
N° 5	—	42,23	N° 10	—	29,22

Du 14 octobre 1911

Echantillons provenant des Fialets, chantier C

N° 1	Zn p. 100	19,55	N° 7	Zn p. 100	49,32
N° 2	—	31,40	N° 8	—	28,31
N° 3	—	29,85	N° 9	—	41,70
N° 4	—	19,55	N° 10	—	14,40
N° 5	—	35,57	N° 11	—	22,13
N° 6	—	34,49	N° 12	—	20,58

Du 19 octobre 1911

Echantillons provenant des Fialets, chantier A

N° 1	Zn p. 100	36,13	N° 3	Zn p. 100	45,79
N° 2	—	38,09			

Du 10 novembre 1911

Echantillon provenant du chantier n° 50

Zn p. 100 24,50

Du 14 novembre 1911

Echantillons provenant du chantier n° 50

N° 1	Zn p. 100	33,51	N° 3	Zn p. 100	39,20
N° 2	—	31,03	N° 4	—	22,00

Nous avons également effectué quelques dosages de calamines calcinées à leur sortie du four de la mine. La prise d'essai est faite sur un échantillon moyen de minerai.

Du 1er juillet.....	Zn p. 100	36,58
Du 4 juillet	—	34,00

Du 6 juillet.....	Zn p. 100	30,13
—	—	35,01
Du 8 juillet.....	—	30,05
—	—	33,20
Du 9 juillet.....	—	32,20
Du 13 juillet.....	—	35,17
Du 15 juillet.....	—	35,64
—	—	39,84
Du 18 juillet.....	—	35,84
—	—	36,87
Du 20 juillet.....	—	36,85
Du 22 juillet.....	—	38,87
—	—	37,06
Du 25 juillet.....	—	37,95
—	—	39,00
Du 27 juillet.....	—	39,70
Du 1er août.....	—	42,10
Du 3 août.....	—	39,20
—	—	41,30
Du 5 août.....	—	40.82
Du 11 août.....	—	33,30
Du 14 août.....	—	39,19
—	—	38,17
Du 16 août.....	—	33,30
—	—	32,50
Du 17 août.....	—	32,50
Du 28 août.....	—	31,45
—	—	29,13
Du 29 août.....	—	35,08
Du 8 septembre.....	—	27,23
—	—	23,07

Du 9 septembre	Zn p. 100	25,29
—	—	24,55
Du 11 septembre.....	—	27,51
—	—	27,14
Du 12 septembre.....	—	27,93
Du 14 septembre	—	29,46
Du 16 septembre	—	26,26
—	—	27,71
Du 18 septembre	—	30,26
Du 23 septembre	—	30,57
—	—	28,96
Du 4 octobre.....	—	33,65
Du 5 octobre.....	—	33,19
Du 7 octobre.....	—	28,60
—	—	28,90
Du 9 octobre.....	—	30,48
—	—	29,95
Du 28 octobre.....	—	32,37

VU BON A IMPRIMER :
Montpellier, le 3 janvier 1912.
Le Président de la thèse,
FONZES-DIACON.

VU ET APPROUVÉ :
Montpellier, le 4 janvier 1912.
Le Directeur de l'École,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 4 janvier 1912.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université délégué,
VIGIÉ.

MONTPELLIER — IMPRIMERIE COOPÉRATIVE OUVRIÈRE